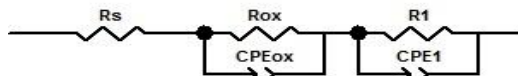


Анализ импедансных данных показал, что поведение моносилика марганца в сернистой среде в области потенциалов активного растворения моделируется эквивалентной электрической схемой (рис.1), состоящей из последовательного соединения с двумя RCPE-цепями ($R_{ox}CPE_{ox}$ -цепочка отвечает импедансу границы раздела оксидная пленка - раствор, а R_1CPE_1 - импедансу оксидной пленки) сопротивления раствора R_s и описывающей поведение электродов, содержащих на межфазной поверхности оксидную пленку.



Эквивалентная электрическая схема, описывающая поведение электродов, содержащих на поверхности оксидную пленку

Удовлетворительность описания представленной на рисунке схемой спектров импеданса в исследуемой области потенциалов подтверждается переменной χ^2 , вычисляемой в ZView2 и принимающей значения $(3-5) \cdot 10^{-4}$ (при использовании взвешивания data modulus).

СОСТАВ ФАЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРИОЛИТА С КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Мкртчян А.С., Голота А.Ф.

Северо-Кавказский федеральный университет
355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, д. 2

Учитывая очень незначительную растворимость фторидов ЩЗМ рассматривается вероятность получения новых фторалюминатов для оптики, обладающих высокой влагостойкостью и климатической устойчивостью. Соединения типа $Me^{II}Na_3AlF_6$ могут быть получены в водно-солевой системе $CaCl_2-Na_3AlF_6-H_2O$ или путем твердофазного синтеза компонентов в системах $CaO(OH)-Na_3AlF_6$. Однако из-за высокой летучести фторида алюминия при температурах выше $1000^\circ C$ образование фазы $CaNaAlF_6$ затруднительно. Установлено, что реакция обмена в водно-солевой системе $CaCl_2-Na_3AlF_6-H_2O$ при температурах 60 и $80^\circ C$ приводят к образованию новой фазы $CaNaAlF_6$.

Полученный продукт нерастворим в воде, растворим в минеральных кислотах, исключая серную. Пикнометрическая плотность равна $3,1 \text{ г/см}^3$. По результатам химического анализа найдено, %: Ca — 19,3; Na — 11,4; Al — 13,1; F — 55,88; вычислено для $CaNaAlF_6$, %: Ca — 19,6; Na — 11,2; Al — 13,23; F — 55,88. По нашим данным основная полоса

поглощения криолита в области 600 см^{-1} расщеплена на две полосы с приблизительно равными поглощениями в области 580 ; 600 ; 630 см^{-1} . К деформационным колебаниям мы склонны отнести полосу поглощения в области 400 см^{-1} , которая расщепляется на две: 404 и 412 см^{-1} . Для CaNaAlF_6 полосы при 440 и 400 см^{-1} предположительно можно отнести к валентным колебаниям связи $F-F$, а при 615 см^{-1} — к валентным колебаниям связи $Al-F$. На дифференциальной кривой нагревания CaNaAlF_6 имеется два экзотермических эффекта. При 325°C наблюдается потеря массы $9,0\text{ мас.}\%$, что, вероятно, связано с потерей адсорбированной воды. Нагревание до температуры 765°C не сопровождается изменением массы и видимыми тепловыми эффектами. При $765\pm 5^\circ\text{C}$ на кривой ДТА наблюдается эндозффект, соответствующий плавлению образца. Определена последовательность образования фаз при взаимодействии фторалюминатов натрия с частично гидратированным оксидом и гидроксидом кальция. Показано, что максимально возможная эффективность низкотемпературного взаимодействия с образованием первичного общего продукта CaF_2 при 200°C достигается в случае предельно гидратированного оксида кальция. Анионный обмен $\text{OH} \leftrightarrow \text{F}^-$ является первой стадией реакций, инициирует пирогидролиз фторалюминатов натрия и их взаимодействие с CaO и Ca(OH)_n . Возрастание скорости реакций при температурах выше 300°C связано с объемным разупорядочением компонентов в результате обезвоживания фторалюминатов натрия, распада $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и Ca(OH)_2 . В этих же условиях частично образуется фаза CaNaAlF_6 . Технологические исследования условий испарения CaNaAlF_6 в вакууме показали, что пленки фторалюмината кальция, натрия напыленные на аморфную подложку (коллодий) в режиме скоростей напыления 10 ; 20 ; 100 и выше $\text{\AA}/\text{с}$ — поликристаллические во всех режимах напыления. Фазовый состав пленок также зависит от режима напыления и при скоростях напыления выше $100\text{ \AA}/\text{с}$ пленка состоит из одной фазы CaNaAlF_6 . Однородные пленки CaNaAlF_6 получали при напылении на прогретые до $150\text{—}200^\circ\text{C}$ стеклянные подложки со скоростью $100\text{—}200\text{ \AA}/\text{с}$. Дисперсию слоев рассчитывали в спектральной области $0,22\text{—}1,5\text{ мкм}$. Показатель преломления для $\lambda = 0,55\text{ мкм}$ равен $1,39\pm 0,015$. Области прозрачности пленок CaNaAlF_6 толщиной 1 мкм лежат в пределах $0,22\text{—}11\text{ мкм}$. Методами электронографического анализа установлены основные закономерности испарения и конденсации в вакууме сложных фторалюминатов.